

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

SERVICE

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

# BREVET D'INVENTION

P.V. n° 971.748

N° 1.397.551

Classification internationale : A 61 k



Produit notamment pour la teinture des cheveux.

Firma : HANS SCHWARZKOPF résidant en République Fédérale d'Allemagne.

1 Demandé le 21 avril 1964, à 16<sup>h</sup> 12<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré par arrêté du 22 mars 1965.

(*Bulletin officiel de la Propriété industrielle*, n° 18 de 1965.)

(*Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne le 23 avril 1963, sous le n° Sch 33.161, au nom de la demanderesse.*)

On connaît déjà l'utilisation, pour la teinture des cheveux, de précurseurs de colorants qui sont développés, par oxydation, sur les cheveux, pour fournir un colorant.

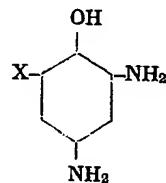
Dans la plupart des cas, ces précurseurs de colorants sont développés à l'aide d'agents oxydants chimiques, de préférence  $H_2O_2$  en milieu alcalin. Avec ces agents bien connus, il se produit parallèlement au développement de colorants artificiels un blanchissement du pigment naturel des cheveux.

Une telle destruction du pigment naturel présente un inconvénient, étant donné qu'elle est liée à une détérioration de la substance du cheveu. Un autre inconvénient réside dans les difficultés et dans le prix élevé de l'emballage dans des flacons séparés.

Il est connu, également, de faire agir dans une première opération du 5,6-dihydroxyindol en solution acétique pendant 20 minutes sur les cheveux et, dans une deuxième opération, une solution de NaCl et d'ammoniaque, également pendant 20 minutes.

Les inconvénients de ce traitement résident d'une part dans le fait que l'on doit travailler avec deux solutions différentes et, d'autre part, la couleur devient plus foncée au cours du temps.

On connaît également l'utilisation de précurseurs de colorants qui sont caractérisés par la formule :



dans laquelle X représente un groupe nitro ou un groupe amino, sans agent d'oxydation chimique pour la teinture des cheveux. Mais ces agents sont

65 2191 0 73 314 3

Prix du fascicule : 2 francs

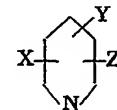
si sensibles à l'oxygène de l'air qu'on ne peut les stocker que sous forme de leurs sels (chlorhydrates, sulfates). En conséquence, c'est seulement immédiatement avant l'emploi qu'on rend neutre ou alcaline ces précurseurs à l'aide d'un alcali, afin d'ajuster le pH à une valeur déterminée.

On connaît aussi l'utilisation du dihydroxyamino-benzène dont les substituants sont en position 1, 2 et 4 du noyau benzénique.

Les teintures des cheveux obtenues par ces agents sont très peu stables. Elles se modifient après quelques jours en virant vers le rouge, ce qui est un grave inconvénient dans le cas de teintures qui doivent paraître naturelles.

Enfin, on connaît l'utilisation, pour la teinture des cheveux, de la 2,6-dihydroxypyridine sans addition d'un agent d'oxydation chimique. Les teintures ainsi obtenues se limitent au domaine des violets.

La présente invention a pour but de remédier à ces inconvénients et concerne notamment un produit notamment pour la teinture des cheveux et autres matières kératiniques avec des colorants développés par oxydation, produit caractérisé par ce qu'il contient comme précurseurs de colorants des dérivés de la pyridine de formule générale :



dans laquelle X, Y et Z peuvent être identiques ou différents et représentent soit un radical  $OR_1$

soit un radical  $N^{R_2}_{R_3}$  dans lesquels  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$

sont soit identiques, soit différents et désignent soit un atome d'hydrogène soit des radicaux alcoyle ou aryle, ce qui permet notamment l'obtention en

une seule opération de teintures stables de toutes nuances.

Suivant une caractéristique de l'invention le produit contient un ou plusieurs dérivés de la pyridine choisis dans les groupes ci-après :

- a. Triaminopyridine;
- b. Trihydroxypyridine;
- c. Diamino-hydroxypyridine;
- d. Dihydroxyaminopyridine.

Suivant une autre caractéristique de l'invention le produit contient des dérivés de la quinoléine et de l'isoquinoléine présentant les mêmes substituants que les dérivés de la pyridine.

Selon l'invention les dérivés sont mis en œuvre sous forme de base libre en milieu neutre ou alcalin, ou sous forme de leurs sels, tels que chlorhydrates ou sulfates, en milieu acide.

Les dérivés conformes à l'invention présentent de nombreux avantages, notamment l'obtention sans agent d'oxydation en une seule passe de teintures, et de solutions aqueuses de ces dérivés stables.

Conformément à l'invention on oxyde les dérivés suivant l'invention, de préférence à l'aide de l'oxygène de l'air, pour obtenir des teintures. Si on le désire, on peut aussi mettre en œuvre les agents d'oxydation en milieu neutre ou faiblement alcalin, par exemple  $H_2O_2$ , pour le développement des colorants, notamment dans le cas des teintures éclaircissantes, on réalise en même temps la destruction du pigment naturel. Suivant un autre mode de réalisation les dérivés sont combinés entre eux permettant un nombre de nuances de teinture très grand. On peut augmenter ce nombre en combinant les dérivés suivant l'invention avec des précurseurs de colorants connus, de la série des benzoïdes tels que la dihydroxyaminobenzène. On a constaté que les précurseurs de colorant suivant l'invention augmentent la stabilité des colorants mélangés. Évidemment, on peut également combiner des précurseurs de colorant suivant l'invention avec les bases de colorants connus qui comportent un atome d'azote dans le noyau permettant l'obtention de tons de teinture très stables.

*Exemple 1.* — On dissout 3,0 g de chlorhydrate de 2-N diméthylamino-3,5-diaminopyridine dans 97,0 cm<sup>3</sup> d'eau; on ajuste à un pH de 7,0 à l'aide de KOH à 5 % et on applique sur les cheveux pendant 20 minutes.

Comme résultat, on a une teinture brun rouge.

*Exemple 2.* — On dissout 5,0 g de dichlorhydrate de 2,3,4-diaminopyridine dans 95,00 cm<sup>3</sup> d'eau et on ajuste à un pH 6,0 avec une solution de KOH.

Comme dans l'exemple 1, on teint avec ce produit et on obtient sur les cheveux une teinture brun foncé.

*Exemple 3.* — On dissout 1,0 g de 2,3,4-trihy-

droxypyridine dans 99 cm<sup>3</sup> d'eau et on ajuste à pH 6,0 avec KOH.

On teint des cheveux comme dans l'exemple 1, on obtient une teinture bleu indigo.

*Exemple 4.* — On dissout 1,0 g de 2,4,6-trihydroxypyridine dans 99 cm<sup>3</sup> d'eau et on ajuste à pH 6,0 avec KOH.

On l'utilise comme dans l'exemple 1 et on obtient, sur les cheveux, une teinture vert foncé.

*Exemple 5.* — On dissout 2,0 g de 2,6-dihydroxy-4-aminopyridine dans 98,0 cm<sup>3</sup> d'eau et on ajuste avec KOH à pH 6,0.

En utilisant le produit comme dans l'exemple 1, on obtient une teinture de cheveux gris bleu intense.

*Exemple 6.* — On dissout 5,0 g de 2,6-dihydroxy-4-aminopyridine dans 92 cm<sup>3</sup> d'eau et on ajuste à pH 7,0 avec KOH. On ajoute ensuite 3,0 cm<sup>3</sup> d'une solution d'ammoniaque à 25 %. Juste avant l'emploi, on mélange 20 cm<sup>3</sup> de cette solution avec 5,0 cm<sup>3</sup> de  $H_2O_2$  à 6 % et on fait agir pendant 30 minutes sur les cheveux.

Après rinçage à fond et séchage, les cheveux sont teints au bleu noir.

*Exemple 7.* — On dissout 5,0 g de 2,4,6-triaminopyridine dans 92 cm<sup>3</sup> d'eau et on ajuste avec KOH à pH 7,0. On ajoute alors 3,0 cm<sup>3</sup> d'une solution d'ammoniaque à 25 % et, immédiatement avant l'emploi, on mélange 20 cm<sup>3</sup> de cette solution avec 5,0 cm<sup>3</sup> de  $H_2O_2$  à 6 % et on fait agir pendant 30 minutes. Après rinçage à fond et séchage, les cheveux sont teints en noir.

*Exemple 8.* — On dissout 2,0 g de diamino-2-hydroxy-6-méthylpyridine dans 98,0 g d'eau et on ajuste à pH 7,0 avec KOH.

En l'utilisant comme dans l'exemple 1 pour la teinture des cheveux, on obtient une teinture jaune clair.

*Exemple 9.* — On dissout 1,0 g de 1,4-dihydroxy-6-amino-isoquinoléine et 2,0 g de sulfate de p-toluylenediamine dans 97,0 cm<sup>3</sup> d'eau et on ajuste avec KOH à pH 7,0 et on mélange avec 4,0 cm<sup>3</sup> d'une solution d'ammoniaque à 25 %.

Juste avant l'emploi, on mélange 20 cm<sup>3</sup> de cette solution avec 10 cm<sup>3</sup> de  $H_2O_2$  à 6 % et on fait agir sur les cheveux pendant 30 minutes. Après rinçage à fond et séchage, on obtient une teinture bleu violet intense.

*Exemple 10.* — On dissout 3,0 g de 2,4-dihydroxy-6-aminoquinoléine dans 97,0 cm<sup>3</sup> d'eau et on ajuste à pH 7,8 avec du bicarbonate de sodium.

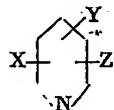
En teignant comme dans l'exemple 1, on obtient une teinture violette sur les cheveux.

Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux exemples de réalisation ci-dessus décrits pour lesquels on pourra prévoir d'autres formes de réalisation sans pour cela sortir du cadre de l'invention.

## RÉSUMÉ

L'invention s'étend notamment aux caractéristiques ci-après et à leurs diverses combinaisons possibles :

1° Produit notamment pour la teinture des cheveux et autres matières keratiniques avec des colorants développés par oxydation, produit caractérisé par ce qu'il contient comme précurseur de colorants des dérivés de la pyridine de formule générale :



dans laquelle X, Y et Z peuvent être identiques ou différents et représentent soit un radical OR<sub>1</sub>

soit un radical N<sub>—R<sub>3</sub></sub> dans lesquels R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> sont soit identiques soit différents, et désignent

soit un atome d'hydrogène soit des radicaux alcoyle ou aryle ce qui permet notamment l'obtention en une seule opération de teintures stables de toutes nuances.

2° Le produit contient un ou plusieurs dérivés de la pyridine choisis dans les groupes ci-après :

- a. Triaminopyridine;
- b. Trihydroxypyridine;
- c. Diamino-hydroxypyridine;
- d. Dihydroxyaminopyridine.

3° Le produit est associé à des précurseurs de colorants, tels que le 5,6 dihydroxyindol, et le dihydroxyaminobenzène.

4° Le produit contient des dérivés de la quinoléine et de l'isoquinoléine présentant les mêmes substituants que les dérivés de la pyridine.

5° Le produit contient un mélange de dérivés de la pyridine, de la quinoléine et de l'isoquinoléine.

Firma : HANS SCHWARZKOPF

Par procuration :

BERT & DE KERAVENANT

THIS PAGE BLANK (USPTO)